

DERWENT- 1996-056509

ACC-NO:

DERWENT- 199606

WEEK:

COPYRIGHT 2006 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Hard layer coated member for cutting tools,
electrostatic chucks, etc. - composed of matrix,
bonding layer, metal carbide or nitride ceramic
layer and carbon or boron nitride hard layer.

PATENT-ASSIGNEE: KYOCERA CORP[KYOC]

PRIORITY-DATA: 1994JP-0110871 (May 25, 1994)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 07316816 A	December 5, 1995	N/A	006	C23C 016/26

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL- DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 07316816A	N/A	1994JP- 0110871	May 25, 1994

INT-CL C23C016/26, C23C016/32 , C23C016/34 , C23C026/00 ,

(IPC): C23C028/04

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 07316816A

BASIC-ABSTRACT:

Hard layer coated member comprises a matrix on which a bonding layer, ceramic layer comprising at least one of metal carbide and metal nitride, a hard layer comprising at least one of hard C and B nitride are laminated in sequence. Between the ceramic layer and the hard layer, a mixed layer of both layer components is present.

USE - Used for cutting tools, wear resistant components, heat sinks, heaters, electrostatic chucks, corrosion resistant components, forming moulds and working jigs.

CHOSEN- Dwg.0/3

DRAWING:

TITLE- HARD LAYER COATING MEMBER CUT TOOL
TERMS: ELECTROSTATIC CHUCK COMPOSE MATRIX BOND
LAYER METAL CARBIDE NITRIDE CERAMIC LAYER
CARBON BORON NITRIDE HARD LAYER

DERWENT-CLASS: L02 M13

CPI-CODES: L02-F03; M13-E02;

SECONDARY-ACC-NO:

CPI Secondary Accession Numbers: C1996-018793

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-316816

(43) 公開日 平成7年(1995)12月5日

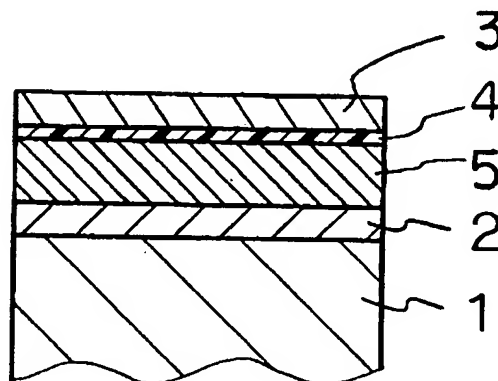
(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 2 3 C 16/26 16/32 16/34 26/00 28/04		L		
審査請求 未請求 請求項の数 3 O L (全 6 頁)				
(21) 出願番号	特願平6-110871			
(22) 出願日	平成6年(1994)5月25日			
(71) 出願人	000006633 京セラ株式会社 京都府京都市山科区東野北井ノ上町5番地の22			
(72) 発明者	会田 比呂史 鹿児島県国分市山下町1番4号 京セラ株式会社総合研究所内			

(54) 【発明の名称】 硬質層被覆部材

(57) 【要約】

【構成】 基体1上に、接合層2、金属炭化物と金属窒化物の少なくとも1種からなるセラミック層5、および硬質炭素と窒化硼素の少なくとも1種からなる硬質層3を順次積層してなる硬質層被覆部材、あるいは基体1上に、接合層2、金属層6、セラミック層5および硬質層3を順次積層してなる硬質層被覆部材であって、セラミック層5と硬質層3との間に両者の成分の混合層4が存在することを特徴とする。

【効果】 硬質層の基体に対する密着性が向上するため硬質層の剥離やクラックの発生を防止し、被覆部材の安定性を向上できることから硬質層被覆部材の応力分野をさらに拡大することができる。



【特許請求の範囲】

【請求項1】基体上に、接合層、金属炭化物と金属窒化物の少なくとも1種からなるセラミック層、および硬質炭素と窒化硼素の少なくとも1種からなる硬質層を順次積層してなる硬質層被覆部材であって、前記セラミック層と前記硬質層との間に両者の成分の混合層が存在することを特徴とする硬質層被覆部材。

【請求項2】基体上に、接合層、金属層、金属炭化物と金属窒化物の少なくとも1種からなるセラミック層、および硬質炭素と窒化硼素の少なくとも1種からなる硬質層を順次積層してなる硬質層被覆部材であって、前記セラミック層と前記硬質層との間に両者の成分の混合層が存在することを特徴とする硬質層被覆部材。

【請求項3】基体上に、接合層、金属層、および硬質炭素と窒化硼素の少なくとも1種からなる硬質層を順次積層してなる硬質層被覆部材であって、前記金属層と前記硬質層との間に前記金属層を構成する金属の炭化物、窒化物の少なくとも1種と、前記硬質層成分との混合層が存在することを特徴とする硬質層被覆部材。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、ダイヤモンドやダイヤモンド状炭素(DLC)などの硬質炭素や立方晶窒化硼素からなる硬質層が被覆された硬質層被覆部材に関し、例えば、切削工具、耐摩耗性部品、ヒートシンク、ヒータ、静電チャック、耐食性部品、成形金型、加工治具等に用いられる硬質層被覆部材に関するものである。

【0002】

【従来技術】従来から、ダイヤモンドやダイヤモンド状炭素(DLC)などの硬質炭素、立方晶窒化硼素等の硬質材料は気相合成法によって薄膜化が可能となり、これによりその優れた耐摩耗性や熱伝導性を利用した各種の分野への応用が期待されている。

【0003】しかし、上記硬質層は、セラミックスや超硬合金あるいは金属との密着性が低く、外力や熱応力によって剥離しやすいという問題があった。そこで、ダイヤモンドを基材上に気相法により形成した後に基材を除去してダイヤモンド層単体を得、これを超硬工具などの基体にロウ付けすることが提案されている(特公平4-18975号)。

【0004】また最近では、基材表面にダイヤモンド層と金属層を順次被覆した後、基材を除去し、ダイヤモンド層と金属層との積層体の金属層側を他の基体の表面にロウ付けした切削工具が特開平5-237708号に提案されている。

【0005】

【発明が解決しようとする問題点】しかしながら、基材を除去した後のダイヤモンド層単体を他の基体にロウ付けする方法では、ダイヤモンドを強固に接着するためのロウ付け方法やそのための適切なロウ材が見当たらず、

実用化が難しいものであった。また、この方法によれば、厚さ0.1mm以上の厚いダイヤモンド層を生成する必要がある、そのために製法が制限されたり、成膜に長時間を要するためコストが高くなるという問題がある。

【0006】一方、ダイヤモンド層に金属層を設けて基体にロウ付けする方法では、ダイヤモンド層と金属層との密着性が充分でなく、ダイヤモンド層の金属層からの剥離、クラック、摩耗量が増加するなどの問題があった。

【0007】

【問題点を解決するための手段】そこで、本発明者は、硬質層の剥離の原因となっている硬質層と基体との密着性を向上し、硬質層の剥離やクラックの発生を低減するための層構成について検討を重ねた結果、ダイヤモンドなどの硬質炭素や立方晶窒化硼素等からなる硬質層と、その直下層との間に、直下層の構成成分と硬質層形成成分との混合層を設けることにより、硬質層の密着性に優れた被覆部材が得られることを知見し、本発明に至った。

【0008】即ち、本発明の硬質層被覆部材は、基体上に、接合層、金属炭化物と金属窒化物との少なくとも1種からなるセラミック層、および硬質炭素と窒化硼素との少なくとも1種からなる硬質層を順次積層してなる硬質層被覆部材、あるいは基体上に、接合層、金属層、金属炭化物と金属窒化物の少なくとも1種からなるセラミック層、および硬質炭素と窒化硼素の少なくとも1種からなる硬質層を順次積層してなる硬質層被覆部材であって、前記セラミック層と前記硬質層との間に両者の成分の混合層が存在することを特徴とするものである。さらには、基体上に、接合層、金属層および硬質炭素と窒化硼素の少なくとも1種からなる硬質層を順次積層してなる硬質層被覆部材であって、前記金属層と前記硬質層との間に前記金属層を構成する金属の炭化物と窒化物の少なくとも1種と、硬質層成分との混合層が存在することを特徴とするものである。

【0009】以下、本発明を図面をもとに詳述する。図1乃至図3は、本発明の硬質層被覆部材の層構成を説明するための図である。図中、いずれも1は基体、2は接合層、3は硬質炭素や窒化硼素からなる硬質層である。

【0010】図1および図3の本願発明の態様によれば、硬質炭素と窒化硼素の少なくとも1種からなる硬質層3の直下に存在する層と硬質層成分との混合層4が存在する点に大きな特徴を有する。

【0011】図1の構成によれば、基体1の表面に接合層2を介して金属炭化物と金属窒化物の少なくとも1種からなるセラミック層5が被覆され、さらにセラミック層5の上には、前述したような混合層4を介して硬質層3が形成されている。この構成によれば、混合層4は、セラミック層5の成分である金属炭化物と金属窒化物の

少なくとも1種と、硬質層成分である硬質炭素または窒化硼素から構成されることになる。

【0012】図1の構成において、基体1としては金属、超硬合金、セラミックあるいはサーメットなどが選択されるが、プラスチックなどの有機材料でも接合時に高温加熱しない方法であれば容易に適用できる。

【0013】また、接合層2は、接合層2より上の積層構造物を基体1に接合するためのものであり、AgやAu-Sn等のろう材、エポキシ樹脂等の有機性接着材、シリコン樹脂等の接着剤からなるもので、接合層は0.01~2mm、望ましくは0.05~0.5mmの厚みで形成される。

【0014】セラミック層5は、その上に位置する硬質層とその下に位置する接合層2および基体1との残留応力を小さくする目的で設けられるものであり、金属の炭化物、窒化物のうち少なくとも1種から構成される。具体的には、Ti、Zr、Hf、V、Nb、Ta、Cr、Mo、W、B、Al、SiおよびGeの金属の炭化物、窒化物および炭窒化物から選ばれる少なくとも1種から形成される。なお、セラミック層5は、その機能およびコスト的な観点から0.001~3mmの厚みで形成されるが、使用条件などを考慮すると0.005~0.5mm、さらには0.01~0.1mmが最適である。

【0015】そして、混合層4は、硬質層3とセラミック層5との密着性を高めるとともに、応力を緩和するために形成されるものである。この混合層4は、前述のように上記セラミック層形成成分と硬質層形成成分の混合体からなるが、その混合比率は特別限定するものでなく、応力を緩和するに適切な混合比率であればよく、場合によっては、セラミック層側から硬質層側にかけて硬質層形成成分の含有量が徐々に、あるいは段階的に多くなるような傾斜組成になるように形成することもできる。なお、この混合層4は1~100 μ m、特に3~50 μ m、さらに望ましくは5~20 μ mの厚みで形成されるのがよい。

【0016】さらに、この混合層4の表面に形成される硬質層3は、ダイヤモンド、ダイヤモンド状炭素、非晶質炭素などの硬質炭素、あるいは立方晶窒化硼素などの硬質の窒化硼素からなるものである。この硬質層3は、その層厚が厚いとその特性が発揮されるが、耐摩耗部材、摺動部材、工具などは表面のみ重要であり、成膜コストを考慮すると短時間で成膜した方が好ましく、必ずしも厚い膜は必要ない。

【0017】機械部品や工具等の応用に関してはダイヤモンドの膜厚が300 μ m以下であること、好ましくは3~100 μ mである。切り込み量の少ない条件で使用する切削工具や低負荷の機械部品や摺動部品では1 μ m~50 μ mで、特に1~10 μ mで充分である。

【0018】図1に示すような層構成の被覆部材を作製する方法としては、例えば、シリコンや金属などの基材

上に硬質層を形成し、その上に金属炭化物と金属窒化物の少なくとも1種と硬質層成分との混合層を形成し、しかる後に金属炭化物と金属窒化物の少なくとも1種からなるセラミック層を形成する。その後、セラミック層や硬質層に影響を及ぼさない方法、例えば、機械的研磨やエッチングにより母材を除去し、硬質層、混合層、セラミック層からなる複合積層体を得る。そして、上記複合積層体のセラミック層側を所定の基体の任意箇所に口付けなどによる接合層を介して接合する。なお、初期の基材の除去は、複合体と基体との接合前でも接合後でもいずれでもかまわない。

【0019】なお、上記各層の形成方法としては、真空蒸着法、スパッタリング、イオンプレーティングなどの物理気相法(PVD法)でも、熱CVD法、プラズマCVD法、光CVD法などの化学気相法(CVD法)のいずれでもよいが、各層の形成の容易性の点ではCVD法が最もよい。中でも低温で成膜できるプラズマCVD法が良い。

【0020】次に、図2の態様によれば、基体1の表面に接合層2、セラミック層5、混合層4および硬質層3がこの順序で形成される点においては、図1の態様と変わらないが、図2の態様によれば、接合層2とセラミック層5との間に金属層6を介在させることが特徴である。

【0021】この金属層6は、基体1との接合層2による接合強度を高めるために形成されるものであり、特にMo、W、Ti、Zr、Ni、TaおよびNbから選ばれる少なくとも1種の金属からなるもので、厚みは0.05~1.1mm、特に0.1~0.5mmであることが望ましい。機械的な応力が加わる場合には、金属層はWが好ましい。このような金属層を形成することにより、基体が金属や超硬合金の場合には金属対金属の接合となるため接合強度が向上でき、基体がセラミックの場合には金属層の存在により応力を緩和することができ、接合強度を高めることができる。

【0022】図2の態様の被覆部材は、図1にて説明したような工程と同様な方法により作製することができるが、除去可能な基材の表面に前述した方法により硬質層3、混合層4、セラミック層5を形成した後、さらに気相等により金属層6を形成した後、その金属層6側を所定の基体の箇所に接合層2を介して接合することにより得られる。

【0023】また、図3の態様は、基体1の表面に接合層2、金属層6、混合層7および硬質層3が形成されたものであり、この場合、混合層7は、金属層6を構成する金属の炭化物あるいは窒化物の少なくとも1種と硬質層成分から構成されることになる。混合層を形成する炭化物、窒化物としては具体的には、Mo、W、Ti、Zr、Ni、TaおよびNbの金属の炭化物、窒化物あるいは炭窒化物の少なくとも1種であり、好適な組み合わせ

せとしては、硬質層が硬質炭素である場合には金属炭化物、窒化硼素である場合には金属窒化物を形成することが望ましい。この場合も混合層4と同様に混合層7は1~100 μm 、特に5~70 μm の厚みで形成されることが望ましい。

【0024】また、図3の態様を作製する場合には、基本的には図1および図2の態様の場合の手法と変わりなく、除去可能な基材の表面に、硬質層3、混合層7、金属層6を形成した後、金属層6側を所定の基体1の表面に接合層2を介して接合することにより得ることができる。

【0025】

【作用】本発明の硬質層被覆部材によれば、ダイヤモンドなどの硬質炭素や立方晶窒化硼素などからなる硬質層と基体との間に、接合層と、金属層および/またはセラミック層、混合層が介在する。通常、ダイヤモンドの熱膨張係数は金属やサーメットの熱膨張係数に比べて小さいので、ダイヤモンド層（硬質層）に隣接する層との間で、成膜時の残留応力によって硬質層に応力を誘起し、特性劣化の原因になったり剥離やクラック発生の原因となる。

【0026】そのため、基体と硬質層との間にセラミック層5や、金属層6を介在させることにより基体との密着性を高めることができるが、本発明によれば、さらにこれらのセラミック層や金属層との間に、硬質層形成成分とセラミック層形成成分との混合層、あるいは硬質層形成成分と金属層の構成元素の炭化物や窒化物との混合層を形成することにより、硬質層内の応力が分散され、基体との密着性が強化され、硬質層の基体からの剥離やクラックの発生を防止することができる。

*【0027】

【実施例】以下、本発明を次の例で説明する。

実施例1

単結晶シリコン基材上にプラズマCVD法によって、 C_2H_2 濃度0.5%の $\text{H}_2/\text{C}_2\text{H}_2$ 混合ガスで圧力0.30kPaで20 μm の多結晶ダイヤモンド層（硬質層）を形成した。その後、ダイヤモンドと SiC 、 TiC との混合層を形成した。この混合層は、 $\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 濃度500ppmの $\text{H}_2/\text{Si}(\text{CH}_3)_4$ 混合ガスを20sccm、 CH_4 1.0sccm、 H_2 ガス180sccmの流量で導入するか、あるいは TiCl_4 濃度500ppmの H_2/TiCl_4 混合ガスを100sccm、 CH_4 ガスを1.0sccm、 H_2 ガスを100sccmの流量で導入し、圧力0.30kPaで成膜を行った。そして、この混合層の上にさらに、周知のプラズマCVD法により表1に示すセラミック層を形成した。

【0028】次に、シリコン基材を酸処理によって除去した後、この積層構造体のセラミック層側を銀ロウを用い、 WC-TiC-Co 系超硬合金工具の刃先部にロウ付けした。なお、この時のロウ材からなる接合層の厚みは50 μm であった。

【0029】得られた被覆部材を切削工具として切削試験を行なった。切削試験は被削材として Al-Si (12%)を用い、切削速度 500m/min、切り込み0.2mm、送り2mm/revで硬質層の剥離が生じるまでの時間を測定し、最長60分まで試験を行った。

【0030】

【表1】

試料 No.	セラミック層 (μm)	混合層 ** (μm)	ダイヤモンド層 (μm)	切削試験 (分)
1	TiC 400	$\text{TiC} + \text{D}$ 2	20	57
2 *	TiC 400	—	20	31
3	ZrC 50	$\text{ZrC} + \text{ZrD}$ 4	20	60
4 *	ZrC 50	—	20	24
5	$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$ 150	$\text{SiC} + \text{D}$ 5	20	60
6 *	$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{SiC}$ 150	—	20	28
7	SiC 200	$\text{SiC} + \text{D}$ 7	20	60
8 *	SiC 200	—	20	25

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

** Dはダイヤモンドを示す。

【0031】実施例2

単結晶シリコン基材上にイオンアシスト法によって多結晶立方晶窒化硼素層を15 μm の厚みで形成した。その後、窒化硼素と Si_3N_4 、 TiN あるいは AlN との混合層を形成した。この混合層は、 B 、 Si 、 Ti 、 Al を蒸着しながら窒素イオンを照射して形成した。そして、この混合層の上にさらに、周知のCVD法により表2に示すセラミック層を形成した。

【0032】次に、シリコン基材を酸処理によって除去※

※した後、この積層構造体のセラミック層側を銀ロウを用い、 WC-TiC-Co 系超硬合金工具の刃先部にロウ付けした。なお、この時のロウ材からなる接合層の厚みは70 μm であった。得られた被覆部材を切削工具として実施例1と同様な条件で切削試験を行ない評価を行い結果を表2に示した。

【0033】

【表2】

試料 No.	セラミック層 (μm)	混合層 (μm)	CBN層 (μm)	切削試験 (分)
9	Si_3N_4 100	$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{BN}$ 10	8	60
10*	Si_3N_4 120	—	8	28
11	TiN 38	TiN+BN 3	2	60
12*	TiN 35	—	2	12
13	$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiN}$ 220	$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiN} + \text{BN}$ 16	10	60
14*	$\text{Si}_3\text{N}_4 + \text{TiN}$ 245	—	9	17
15	AlN 339	AlN+BN 24	15	60
16*	AlN 326	—	16	21

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

【0034】実施例3

単結晶シリコン基材上にプラズマCVD法によって、 C H_4 濃度0.4%の H_2 / CH_4 混合ガスで圧力0.30kPaで25 μm の多結晶ダイヤモンド層（硬質層）を、あるいは実施例2と同様な方法で3 μm の立方晶窒化硼素膜を形成した。そして、その硬質層の表面に実施例1と同様な方法でダイヤモンドと金属炭化物あるいは金属窒化物の混合層、あるいは窒化硼素と金属炭化物あるいは金属窒化物の混合層を所定の厚みで形成した。そして、この混合層の上にさらに、周知のCVD法により*20

*表3に示すセラミック層および金属層を順次形成した。

【0035】次に、前記シリコン基材を機械的に除去した後、この積層構造体の金属層側を銀ロウを用い、TiCN-TaC-WC-Ni-Co系サーメット工具の刃先部にロウ付けした。なお、この時のロウ材からなる接合層の厚みは70 μm であった。得られた被覆部材を切削工具として実施例1と同様な条件で切削試験を行ない評価を行い結果を表3に示した。

【0036】

【表3】

試料 No.	金属層 (μm)	セラミック層 材種 (μm)	混合層 ** (μm)	硬質層 ** (μm)	切削試験 (分)
17	Ti 10	TiC 60	TiC + D 8	D 25	60
18	Mo 10	Si_3N_4 90	SiC + D 5	D 25	60
19	W 10	WC 27	WC + D 7	D 25	60
20*	—	TiB ₂ 15	B ₄ C + D 2	D 25	32
21	Ti 10	TiN 23	TiN + BN 3	CBN 3	60
22	Mo 10	AlN 140	AlN + BN 5	CBN 3	60
23	Ta 10	TaN 12	TaN + BN 4	CBN 3	60
24*	—	—	—	CBN 3	5

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

** Dはダイヤモンドを示す。

【0037】実施例4

単結晶シリコン基材上にプラズマCVD法によって、 C H_4 濃度0.4%の H_2 / CH_4 混合ガスで圧力0.30kPaで25 μm の多結晶ダイヤモンド層（硬質層）を、あるいは実施例2と同様な方法で10 μm の立方晶窒化硼素膜を形成した。そして、その硬質層の表面に実施例1と同様な方法で、ダイヤモンドと金属炭化物あるいは金属窒化物の混合層、または窒化硼素と金属炭化物あるいは金属窒化物の混合層を所定の厚みで形成した。

そして、この混合層の上にさらに、周知のCVD法により*40

※り表4に示す金属層を形成した。

【0038】次に、シリコン基材を機械的に除去した後、この積層構造体の金属層側を銀ロウからなるロウ材を用い、TiCN-TaC-WC-Ni-Co系サーメット工具の刃先部にロウ付けした。なお、この時のロウ材からなる接合層の厚みは60 μm であった。得られた被覆部材を切削工具として実施例1と同様な条件で切削試験を行ないその結果を表4に示した。

【0039】

【表4】

試料 No.	金属層 (μm)	混合層 ** (μm)	硬質層 ** (μm)	切削試験 (分)
25	Ti 5	TiC + D 4	D 25	60
26	W 10	WC + D 5	D 25	60
27	Mo 24	Mo ₂ C + D 3	D 25	60
28*	Ti 12	—	D 25	19
29	Ti 12	TiN + BN 2	CBN 10	60
30	W 10	WN + BN 5	CBN 10	60
31	Ta 8	TiC + BN 4	CBN 10	60
32*	—	—	CBN 10	2

*印は本発明の範囲外の試料を示す。

** Dはダイヤモンドを示す。

【0040】表1乃至表4の結果から明らかなように、混合層を形成しない試料に比較して混合層を形成した本発明品は、いずれも切削試験結果で硬質層の剥離が生じにくく、耐久性に優れるものであった。

【0041】

【発明の効果】以上詳述した通り、本発明によれば、ダイヤモンドや立方晶窒化硼素などの硬質層を表面に有する硬質部材において、硬質層をセラミック層や金属層を介してロウ材などにより基体に接合するとともに、硬質層とセラミック層あるいは金属層間に所定の混合層を形成せしめることにより、硬質層の基体に対する密着性が向上するために剥離やクラックの発生を防止し、被覆部材の安定性を向上できることから硬質層被覆部材の応用分野をさらに拡大することができる。

【図面の簡単な説明】

【図1】本発明の硬質層被覆部材の構造を説明するための図である。

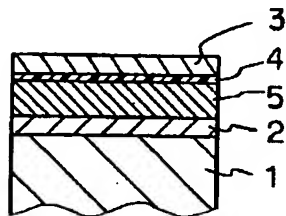
【図2】本発明の硬質層被覆部材の他の構造を説明するための図である。

【図3】本発明の硬質層被覆部材の他の構造を説明するための図である。

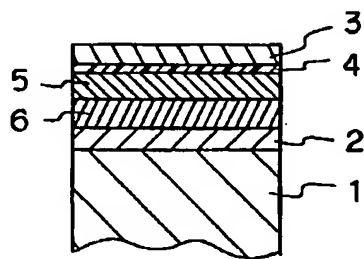
【符号の説明】

- | | |
|------|--------|
| 1 | 基体 |
| 2 | 接合層 |
| 3 | 硬質層 |
| 4, 7 | 混合層 |
| 5 | セラミック層 |
| 6 | 金属層 |

【図1】



【図2】



【図3】

